第16講　有機演習

第16講　演習問題

21　次の文章を読み，問1～5に答えよ。

4種類の有機化合物を同じ物質量ずつ含む混合物を，NaOH水溶液を用いて完全に加水分解すると，下記の実験操作により，5種類の芳香族化合物(A～E)のみが得られた。

実験操作： 反応終了後，反応溶液にエーテルを加え，水層①と有機層①に分離した。水層①に塩酸を加えて酸性とし，エーテルを加え，水層②と有機層②を分離した。有機層②からA，B，Cが3：1：1の物質量の比で得られた。有機層②に$NaHCO_3$水溶液を加えるとA，Bは水層③に移動したが，Cは有機層にとどまった。

一方，有機層①に塩酸を加え，水層④と有機層④に分離した。水層④をNaOH水溶液でアルカリ性にすることによりDが得られ，また有機層④からはE(分子式C_7H_8O)が得られた。なお，DとEの物質量の比は1：1であり，AとEの物質量の比は3：2であった。

問1　Cはクメンを酸素で酸化して得られるクメンヒドロペルオキシドを酸で処理して得られる化合物の一つと一致した。Cの名称を記せ。

問2　Dの希塩酸溶液に亜硝酸ナトリウム水溶液を加えた後，Cのナトリウム塩と反応させると橙赤色の*p*-フェニルアゾフェノール(*p*-ヒドロキシアゾベンゼン)を生じた。Dの名称を記せ。

問3　230℃に加熱するとBは脱水して化合物F(分子式$C_8H_4O_3$)を生成したが，Aは変化しなかった。BおよびFの構造式を示せ。

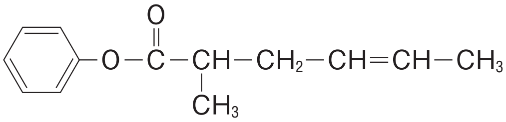
問4　Eは，酸化すると化合物G(分子式C_7H_6O)となり，さらに酸化すると化合物H(分子式$C_7H_6O_2$)を生成したが，HはAと同一の化合物であった。E，G，およびHの構造式を示せ。

問5　下線部の4種類の化合物を構造式で示せ。

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

22　次の文章(a)，(b)を読んで，問1～5に答えよ。構造式を記入するときは，記入例にならって記せ。なお，構造式の記入に際し，シス－トランス(幾何)異性体および鏡像(光学)異性体は区別しないものとする。原子量はH=1.00，C＝12.0，O＝16.0とし，気体の1.00molあたりの体積は標準状態(0℃，1.01×10^5Pa)で22.4リットルとする。

(構造式の記入例)



(a)　10.0gの化合物A($C_{16}H_{18}O_4$)に白金触媒を用いて常圧の水素を付加させたところ，標準状態(0℃，1.01×10^5Pa)において約1.64リットルの水素が反応し化合物Bが生じた。この化合物Bを加水分解したところ，化合物Cと化合物Dが得られた。濃硫酸を加えた条件で，化合物Cを加熱したところ脱水反応が進行し，1-ブテンが生じた。化合物Cを，硫酸酸性の二クロム酸カリウムを用いて酸化すると化合物Eとなり，さらに酸化を進めるとカルボン酸が生じた。一方，化合物Dを加熱したところ，分子内で脱水反応が進行し，芳香族酸無水物が生じた。この化合物は1分子のメタノールと反応すると，分子量180の化合物になる。これらの反応とは別に，化合物Aを加水分解したところ，化合物Dとともに，互いに構造異性体の関係にある化合物Eと化合物Fが生じた。なお，化合物Fにはシス－トランス(幾何)異性体が存在しない。

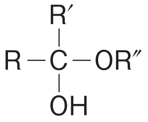
問1　下線部について，1molの化合物Aは何molの水素と反応するのか，適切な数値を整数で答えよ。

問2　化合物Dは，芳香族化合物の酸化反応によって合成できる。その芳香族化合物の名称を一つ記せ。

問3　化合物A，C，E，Fの構造式をそれぞれ記せ。

問4　化合物EとFの分子量は同一であるが，それぞれの沸点は85℃，114℃である。沸点が異なる理由を簡潔に説明せよ。

(b)　ベンゼン環の隣り合う炭素原子をつないだ環状構造をもち，分子式$C_9H_{10}O$で示される化合物について考える。ベンゼン環上の2つの隣り合う炭素原子を含めて五員環構造(5個の原子で作られる環状構造)をもつ化合物のなかで，化合物G，H，I，Jは不斉炭素原子をもち，化合物Gは金属ナトリウムと反応して水素を発生する。化合物H，I，Jに含まれる不斉炭素原子に結合した水素原子をそれぞれヒドロキシ基に置き換えた化合物K，L，Mのなかで，化合物LおよびMは分子内にヘミケタール構造(図1)をもつ。ヘミケタールLと平衡状態にあるケトン型の化合物Nは，フェノール類ではなくアルコール性のヒドロキシ基をもつ。



ヘミケタール

図1

問5　化合物G，H，L，Nの構造式をそれぞれ記せ。

＜Note＞

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第16講　確認テスト

1　ベンゼンに濃硝酸と濃硫酸の混合物を加えて加熱すると，化合物Ａが生成する。これに塩酸とスズを作用させた後，水酸化ナトリウムを加えると化合物Ｂが得られる。

ベンゼンに濃硫酸を加えて加熱すると化合物Ｃが得られる。これを水酸化ナトリウムと混合して高温で融解すると化合物Ｄが生成する。化合物Ｄに高温高圧下で二酸化炭素を反応させた後，希硫酸を加えると化合物Ｅが生成する。一方，室温で化合物Ｄの水溶液と二酸化炭素との反応をおこなうと化合物Ｆが得られる。

トルエンを穏やかに酸化すると化合物Ｇが得られる。これはさらに酸化され化合物Ｈになる。

問１　次の記述⑴～⑶に相当する化合物として最も適当なものを，それぞれ次のア～キのうちから一つ選べ。

⑴　空気中に放置しておくと，徐々に褐色になる。

⑵　水に溶け，強い酸性を示す。

⑶　臭素水を加えると，ただちに白色沈殿を生じる。

ア　Ａ　　イ　Ｂ　　ウ　Ｃ　　エ　Ｅ　　オ　Ｆ　　カ　Ｇ　　キ　Ｈ

問２　無水酢酸と反応する化合物を，次のア～キのうちからすべて選べ。

ア　Ａ　　イ　Ｂ　　ウ　Ｃ　　エ　Ｅ　　オ　Ｆ　　カ　Ｇ　　キ　Ｈ

問３　炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると気体を発生する化合物を，次のア～キのうちからすべて選べ。

ア　Ａ　　イ　Ｂ　　ウ　Ｃ　　エ　Ｅ　　オ　Ｆ　　カ　Ｇ　　キ　Ｈ

問４　化合物Ｂの希塩酸溶液に０～５℃で亜硝酸ナトリウム水溶液を加えると，化合物Ｉが得られる。化合物Ｉの水溶液に化合物Ｄの水溶液を加えると化合物Ｊが生成する。これらの反応に関する記述として誤りを含むものを，次のア～カのうちからすべて選べ。

ア　反応が完全に進行したとすると，化合物Ｉ 2.81ｇから化合物Ｊが3.96ｇ生成する。

イ　化合物Ｉの水溶液を加熱すると，分解してベンゼンが生成する。

ウ　化合物Ｊは橙赤色の固体である。

エ　化合物Ｊの窒素の質量パーセントは14％である。

オ　化合物ＩとＤの反応をジアゾカップリングという。

カ　化合物Ｉをアゾ化合物という。

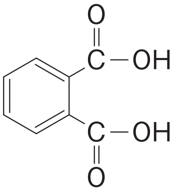
ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第16講　演習問題

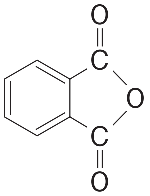
21　問１　フェノール

問２　アニリン

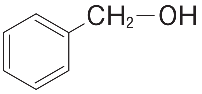
問３　B：



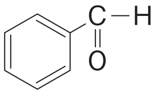
F：



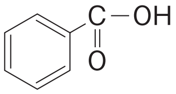
問４　E：



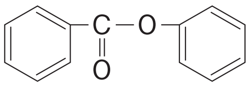
G：

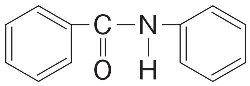


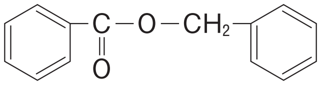
H：

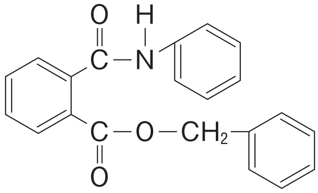


問５







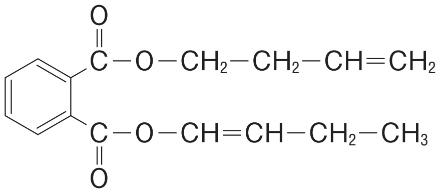


22　(a)

問１　２mol

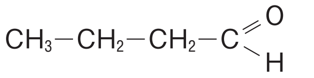
問２　*o*-キシレン　など

問３　A：



C：$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

E：



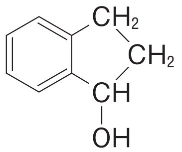
F：$CH_2=CH-CH_2-CH_2-OH$

問４　Fは分子間に，結合力の強い水素結合を形成しているため，Eよりも沸点が高い。

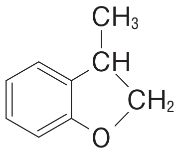
(b)

問５

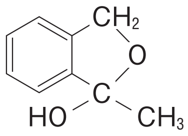
G：



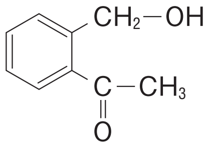
H：



L：



N：



©RECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第16講　確認テスト

1　問1　(1)　イ　　(2)　ウ　　(3)　オ

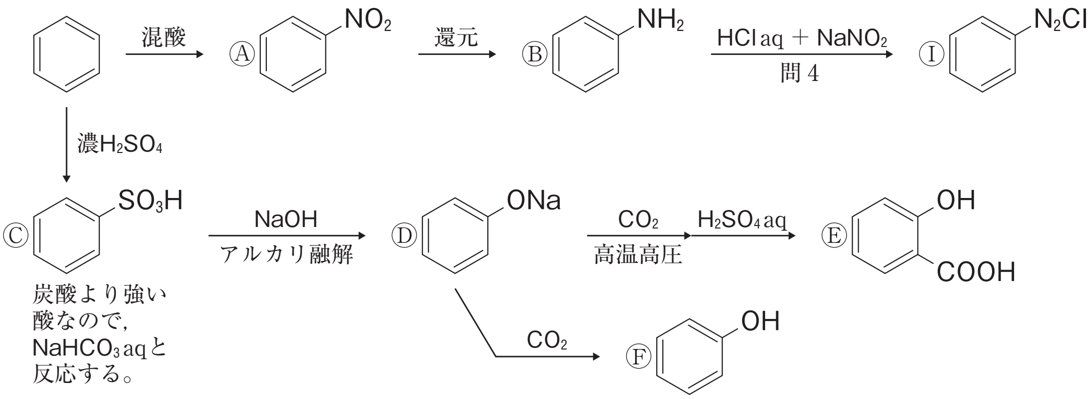
問2　イ，エ，オ

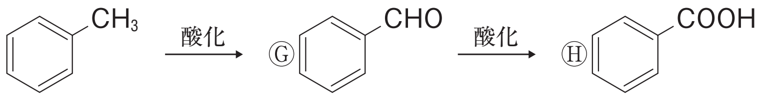
問3　ウ，エ，キ

問4　イ，カ

【解説】

問1～3：A～Hはそれぞれ，次の物質である。





問4　ア　物質I(式量140.5)と物質J(式量198)は等molであるため，

2.81gのIから生じるJをWgとすると，

$$\frac{2.81}{140.5}=\frac{W}{198}$$

$$\underline{W = 3.96\text{g}}$$

イ　塩化ベンゼンジアゾニウムは分解によりフェノールに変化する。

エ　物質J(式量198) 1molに含まれる窒素N原子(原子量14)は2つであるため，

$$\frac{14\times 2}{198}\times 100 = \underline{14\%}$$

カ　アゾ化合物は－N＝N－をもつものである。

ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。